Über die chemische Zusammensetzung der Wohnröhren von Onuphis tubicola Müll.

Von

Dr. O. Schmiedeberg,
Professor in Straßburg i. E.

Während die Eiweißstoffe, welche sich entweder an der Bildung der mit den Lebenseigenschaften ausgestatteten morphologischen Organelemente betheiligen oder als Nährstoffe in den Flüssigkeiten des Körpers enthalten sind, in der ganzen Thierreihe im Wesentlichen den gleichen Grundcharakter aufweisen, bieten die organischen Substanzen, aus welchen die Bedeckungs-, Umhüllungs- und Gerüstorgane aufgebaut sind, eine große Mannigfaltigkeit in Bezug auf ihre chemische Natur und Beschaffenheit.

Man kann gegenwärtig drei Hauptgruppen solcher Substanzen unterscheiden.

Die erste Gruppe wird von den directen Abkömmlingen der Albuminstoffe, den Albuminoiden, wie man sie passend genannt hat, gebildet. Hierher können die Stoffe gerechnet werden, aus denen die Zellmembranen, die Membranae propriae, die elastischen Fasern bestehen, ferner das Spongin der Hornschwämme, das Fibroïn der Seide, das Keratin, das Glutinogen oder Collagen, das Conchiolin und wohl noch zahlreiche andere Stoffe, die sich bei genauerer Untersuchung bei den niederen Thieren finden werden.

Zur zweiten Gruppe gehört das Chondrin oder dessen Muttersubstanz, das Chondrogen. Man hält es für eine Verbindung von Eiweiß mit einem stickstoffhaltigen Derivat der Kohlehydrate. Das Mucin gehört nach neueren Untersuchungen nicht hierher.

Die dritte Gruppe umfasst die Kohlehydrate des Thier-

reichs und ihre stickstoffhaltigen Abkömmlinge, unter denen das Chitin und das Tunicin bisher die wichtigsten sind.

Zur Kenntnis dieser letzteren Gruppe von Gerüstsubstanzen sollen die nachstehenden Untersuchungen einen Beitrag liefern. Sie sind auf Wunsch des Herrn Dr. HUGO EISIG an der zoologischen Station des Herrn Prof. Dr. DOHRN in Neapel unternommen, mit der speciellen Fragestellung, ob die Substanz der bekannten, zierlichen, federkielartigen Wohnröhren der Onuphis tubicola Müll. als Chitin zu betrachten sei oder einer anderen Classe von chemischen Verbindungen angehöre.

Die Gesammtmenge der mir von Herrn Dr. EISIG übersandten, zum Theil vorher mit Alkohol behandelten, trockenen Röhren betrug 32 g. Die größeren Exemplare hatten ein Durchschnittsgewicht von 0,085 g, so dass im Ganzen etwa 350—375 einzelne Röhren zur Untersuchung verwendet wurden. Wenn die letztere auch auf die chemische Constitution der eigenartigen organischen Substanz dieser röhrenförmigen Cuticulargebilde ausgedehnt worden wäre, so hätten viele Tausende dieser Meeresbewohner ihr Gehäuse dazu hergeben müssen. Dieser fehlende Abschluss der Arbeit ist besonders für den physiologischen Chemiker von Wichtigkeit. Das Interesse des Morphologen dürfte vorläufig mit einer mehr allgemeinen Charakteristik solcher Substanzen befriedigt sein und sich dann vorzugsweise der Erforschung der Verbreitung derselben im Thierreich zuwenden. Dies kann als eine der dankbaren Aufgaben der reicher ausgestatteten littoralen zoologischen Institute bezeichnet werden. — Freilich darf man sich bei solchen Untersuchungen nicht damit begnügen, die Substanzen, die man kennen lernen will, bloß mit Reagentien, sei es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze, zu tractiren. Resultate, die nur in dieser Art gewonnen sind, müssen, wenn sie sich nicht auf bereits genauer bekannte Stoffe beziehen, als werthlos bezeichnet werden und können bei ihrer Benutzung für allgemeinere Zwecke der Morphologie und Physiologie leicht irre führen.

Die Wohnröhren der Onuphis tubicola sind in chemischer Beziehung so eigenartige Gebilde, dass ihnen vorläufig im ganzen Thierreich wenig Analoges an die Seite gestellt werden kann.

Neben einem hohen Phosphorsäuregehalt, den sie nur mit den Knochen, dem Zahnbein und den Placoidschuppen der Fische theilen, enthalten sie viel Hydratwasser, eine große Menge Magnesia und eine eigenartige organische Substanz, ein Derivat der Kohlehydrate, welche wir O n u p h i n nennen wollen.

I. Wasserbestimmung und Aschenanalyse[1].

Die Wasserbestimmung der völlig lufttrockenen, leicht zerbrechlichen, von allen anhängenden fremden Bestandtheilen durch mechanische Mittel sorgfältig befreiten Röhren ergab die folgenden Zahlen:

1) 0,9247 Substanz verlieren beim Trocknen bei 110—120° im Luftbad 0,2132 H_2O = 22,98 %.

2) 1,773 Röhren verlieren bei 100° im Vacuum mit Schwefelsäure[2] 0,4099 H_2O = 23,11 %.

	I.	II.	Mittel.
H_2O	22,98	23,11	23,04

Die Veraschung der Röhren geschah in einem von Wiesnegg in Paris bezogenen Gasmuffelofen. Die Asche behält die Form der Röhre bei und besteht dem entsprechend aus mäßig zusammengesinterten blendend weißen Stäbchen. In der Flamme des Bunsen'schen Brenners und mit der Gasgebläselampe lassen sich die Röhren nicht weiß brennen.

3) 0,7117 der bei 110—120° im Luftbad getrockneten Röhren hinterlassen 0,3208 Asche = 45,08 %.

4) 1,3631 bei 100° im Vacuum entwässerter Röhren geben 0,6110 Asche = 44,82 %.

Aschengehalt der wasserfreien Röhren:

I.	II.	Mittel.
45,08	44,82	44,95

Die lufttrockenen Röhren enthalten daher:

H_2O	23,04
unorganische Salze	34,59
organische Substanz	42,37
	100,00.

Beim Auflösen der Asche in verdünnter Salpetersäure entwickelt sich nur sehr wenig Kohlensäure und es hinterbleibt eine geringe Menge Kieselsäure. Chlor ist in der Lösung kaum qualitativ, Schwefelsäure nur in geringer Menge nachzuweisen. Bei der quantitativen Bestimmung wurde die Phosphorsäure zunächst durch Zinn ausgefällt, und dann in der gewöhnlichen Weise verfahren.

---

[1] Bei der Ausführung der Aschen- und Elementaranalysen sind mir meine Assistenten, die Herren Dr. Hans Meyer, d. Z. Professor in Dorpat, und Dr. W. v. Schroeder behilflich gewesen.

[2] Über den für diesen Zweck verwendeten Trockenapparat vgl. Hoppe-Seyler's Ztschr. f. physiol. Chemie. Bd. III p. 425.

Von der Asche liefern 0,5952 g folgende Mengen P_2O_5, CaO, MgO, K und Na.

1) Die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt giebt 0,5323 Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,3405 P_2O_5 = 57,20 %.

2) Das Calcium mit Oxalsäure gefällt giebt 0,0743 CaO = 12,48%.

3) Das Magnesium mit Ammoniumphosphat gefällt gab 0,4130 Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,1489 MgO = 25,02 %.

4) Die Summe der Chloralkalien wog 0,0299; darin 0,0152 Cl, entsprechend 0,0117 K = 1,96 % und 0,0030 Na = 0,50 %.

Die Asche enthält demnach in 100 Theilen:

P_2O_5	57,20
CaO	12,48
MgO	25,02
K	1,96
Na	0,50
O-Aeq. des Cl . . .	0,57
SO_3, SiO_2, CO_2, Fehler	2,27
	100,00.

II. Das Onuphin.

Behandelt man die lufttrockenen Röhren mit verdünnter (5—8 %) Salzsäure, so entwickelt sich zuweilen eine kleine Menge Schwefelwasserstoff und der größte Theil der Phosphate geht in Lösung, wobei die Form der Röhren bis auf einen gewissen Grad von Schrumpfung im Wesentlichen unverändert bleibt. Dabei löst sich nur wenig von der organischen Substanz. Doch gelingt es trotzdem nicht die letztere in dieser Weise aschenfrei zu erhalten. Versucht man nach der Salzsäurebehandlung den unlöslichen Rückstand mit Wasser auszuwaschen, so quillt derselbe so stark auf, dass er sich in eine consistente Gallerte umwandelt, welche sich selbst in Gegenwart von viel Wasser weder filtriren noch zum Absetzen bringen lässt. Auch Alkohol bewirkt keine Schrumpfung der gallertartigen Masse. Setzt man derselben aber von Neuem verdünnte Salzsäure zu, so vermindert sich die Quellung, es sondern sich dünne, mehr oder weniger unter einander zusammenhängende Lamellen ab, das Ganze setzt sich leicht zu Boden und kann durch Decantiren mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden. Behandelt man diese Masse mit verdünnter Kalilauge, so löst sich ein Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit. Die nach dem Filtriren völlig klare alkalische Flüssigkeit wird durch

Ansäuern mit Salzsäure nicht gefällt, es entsteht kaum eine leichte Trübung; nach Zusatz von 2—3 Volum Alkohol scheidet sich beim Stehen die Substanz, die wir Onuphin genannt haben, in Form einer völlig weißen, flockigen Masse ab, die nach dem Auswaschen mit Alkohol unmittelbar mit Wasser behandelt eine völlig klare, fadenziehende, bei größerer Concentration fast gallertartige Flüssigkeit giebt, in welcher selbst große Mengen von Alkohol nur eine schwache Trübung aber keinen Niederschlag hervorbringen. Der letztere tritt erst auf, wenn man die concentrirtere Lösung vor dem Vermischen mit Alkohol mit ein wenig Salzsäure versetzt oder sie bei größerer Verdünnung nach vorherigem Neutralisiren mit Kali auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum einengt. Das Onuphin bildet bei dieser Darstellungsweise nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine völlig farblose, an Thonerde erinnernde Masse, welche keine Albuminoidreactionen giebt, stickstoffhaltig ist, sich in concentrirter Schwefel- oder Salzsäure löst und nach stärkerem Kochen dieser vorher mit Wasser verdünnten Lösungen Kupferoxyd in Gegenwart von Alkalien in schönster Weise wie Zucker reducirt. Bloßes Kochen mit verdünnten Säuren liefert keine reducirende Flüssigkeit.

Der Gehalt an Asche beträgt noch 10—15 %. Sie besteht fast ausschließlich aus saurem Kaliumphosphat und ließ sich bisher durch kein Mittel entfernen Die Substanz muss als eine Verbindung von Onuphin mit Kaliumphosphat aufgefasst werden.

Sie löst sich in Wasser leicht und völlig klar. Die Lösung wird durch Gerbsäure nicht gefällt, eben so wenig durch Quecksilberchlorid. Hat man bei ihrer Darstellung die mit Salzsäure ausgezogenen Röhren in der Wärme mit Kalilauge behandelt, so enthält sie etwas von der weiter unten beschriebenen albuminoiden Substanz, welche sich unter diesen Verhältnissen in geringer Menge in Alkalien löst. Ihre Gegenwart giebt sich durch einen Schwefelgehalt der Onuphinverbindung kund.

Die Salze der Erdalkalien und vieler Metalloxyde erzeugen in den neutralen oder schwach essigsauren Lösungen des Onuphinkaliumphosphats Niederschläge. Von diesen lassen sich die Verbindungen mit Erdalkalien, z. B. mit Calcium nur bis zu einem gewissen Grade durch Decantiren mit Wasser auswaschen. Denn wiederholt man diese Operation mehrere Male, so wird das Wasser nach dem Absetzen des Niederschlages nicht wieder klar, sondern behält eine trübe opalisirende Beschaffenheit; dabei verringert sich der Niederschlag und kann schließlich gänzlich verschwinden. In der abgegossenen trüben Flüs-

sigkeit bringen Chorkalium und ein wenig Ammoniak von Neuem einen Niederschlag hervor. —

Viel beständiger sind die Niederschläge, welche in den Onuphinlösungen durch Chlorcalcium oder Eisenoxyd und Phosphorsäure hervorgebracht werden. Sie bilden Verbindungen von Onuphin mit Calcium- oder Eisenoxydphosphat, von denen die mit Calcium in Gegenwart von freier Essigsäure, die andere auch in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Man kann diese Verbindungen mit Vortheil für die Elementaranalyse des Onuphins verwenden, da sie einerseits zwar nach ziemlich mannigfachen, aber festen Verhältnissen zusammengesetzt sind und andererseits die Substanz überhaupt nicht frei von Phosphaten erhalten werden konnte.

Die mit Salzsäure in der angegebenen Weise ausgezogenen Röhren werden mit verdünnter Kalilösung behandelt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und vorsichtig abwechselnd mit Chlorcalcium und phosphorsaurem Ammon versetzt, so lange noch ein flockiger Niederschlag entsteht. Dieser setzt sich leicht zu Boden und kann durch Decantiren ausgewaschen werden. Dann wird er auf einem Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Onuphineisenoxydphosphat entsteht auch bei Gegenwart von freier Mineralsäure mit Leichtigkeit und lässt sich daher unmittelbar durch Zusatz von Eisenchlorid und Phosphorsäure zu der mit Salzsäure angesäuerten ursprünglichen Kalilösung des Onuphins darstellen. Auch bei diesem Präparat erfolgt das Auswaschen durch Decantiren mit Leichtigkeit. Man fährt mit dieser Operation so lange fort, bis in der Flüssigkeit kein Eisen mehr nachzuweisen ist. —

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist, wie erwähnt, eine wechselnde, indem der Gehalt an Phosphaten von dem Säuregrad der Lösungen abhängt, in denen jene entstehen. Mit der Zunahme der Säure vermindert sich die Menge der Phosphate. Das Nähere ergiebt sich aus den unten aufgeführten Analysen.

Das gänzlich phosphatfreie Onuphin scheint eine in Wasser leicht lösliche Substanz zu sein, die selbst durch Alkohol nur schwer gefällt wird. Es ist möglich, dass es diese Eigenschaft erst während der Behandlung mit Säuren und Alkalien annimmt.

Unmittelbar aus den Röhren wird das Onuphin nur durch concentrirtere Mineralsäuren in erheblicher Menge in Lösung gebracht, während der aschenarme Rückstand nach der Säurebehandlung sich in den verdünntesten Alkalilaugen zum Theil mit Leichtigkeit löst, dann aber, wie bereits angegeben, durch Säuren nicht wieder gefällt werden kann.

Diese Erscheinung beruht offenbar darauf, dass bei dem Ausziehen der Röhren mit Säure eine in Wasser schwer lösliche Verbindung von Onuphin mit saurem Phosphat gebildet wird, welche unter dem Einfluss von Alkalien in einen phosphatreicheren, basischen, unlöslichen und einen relativ phosphorsäurearmen Antheil zerlegt wird, welcher letztere als Onuphinkaliumphosphat in Lösung geht und aus dieser durch Alkohol gefällt werden kann, in der Weise, wie es oben angegeben ist.

Ganz unverändert scheint indessen das Onuphin in der Kalilösung nicht zu bleiben. Aus der letzteren wird die aus den Röhren frisch ausgezogene Substanz zuweilen anfangs, zum Theil wenigstens, durch Säuren gefällt, ist also in diesem Zustande in Wasser unlöslich. Bei längerer Einwirkung von Alkalien oder auch nur von Wasser in der Hitze findet anscheinend eine Umwandlung in die lösliche Form, vielleicht durch Hydratbildung, statt. —

Die beim Verbrennen des Onuphincalcium- und Onuphineisenphosphats hinterbleibende Asche schließt die Kohle derartig ein, dass sie selbst der stärksten Hitze im Sauerstoffstrom widersteht. Daher wurde bei der Elementaranalyse der Substanz eine genau gewogene Menge reiner Magnesia (MgO) beigemischt und der Rückstand im Schiffchen nach der Verbrennung gewogen.

I. Präparat. Onuphineisenoxydphosphat. Aus der stark salzsauren Lösung mit Eisenchlorid und Phosphorsäure gefällt und im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Hellgelbliche, leicht zerreibliche Masse.

1) 0,7270 Substanz verlieren bei 100—110° C. im Luftbad 0,0680 H_2O, = 9,35 %.

2) 0,4279 Substanz verlieren beim Trocknen im Schwefelsäure-Vacuum bei 100° 0,0608 H_2O, = 14,22 %.

3) 0,3671 der im Vacuum bei 100° getrockneten Substanz geben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,3037 CO_2, entsprechend 0,0828 C = 22,55 % und 0,1197 H_2O entsprechend 0,0133 H = 3,62 %.

4) Im Schiffchen hinterbleiben nach Abzug von MgO 0,1888 = 51,43 % Asche. Aus der Lösung in Salzsäure wird $Fe_2P_2O_8$ durch essigsaures Ammon gefällt und die noch in der Lösung befindliche Phosphorsäure als Tripelphosphat niedergeschlagen. Es werden erhalten 0,1262 $Fe_2P_2O_8$ = 34,37 % und 0,0920 Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0588 P_2O_5 = 16,01 %.

II. Präparat. Onuphineisenoxydphosphat. Aus mäßig salzsaurer Lösung gefällt. Bräunlich gelbe, harte Masse.

5) 0,3106 im Vacuum mit Schwefelsäure bei 100° getrocknete Substanz geben 0,2132 CO_2, entsprechend 0,0581 C = 18,70 % und 0,0882 H_2O, entsprechend 0,0098 H = 3,14 %.

6) Im Schiffchen hinterbleiben nach Abzug von MgO 0,1732 Eisenphosphat = 55,76 %, welches bei der in derselben Weise wie bei Präparat I ausgeführten Analyse 0,1435 $Fe_2P_2O_8$ = 46,20 % und 0,0295 Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0189 P_2O_5 = 6,07 % enthält.

III. Präparat. Onuphincalciumphosphat. Aus essigsaurer Lösung durch $CaCl_2$ und essigsaures Ammon gefällt. Schneeweiße Masse.

7) 0,1895 im Vacuum bei 100° getrockneter Substanz geben 0,1705 CO_2, entsprechend 0,0465 C = 24,54 % und 0,0931 H_2O, entsprechend 0,0103 H = 5,43 %.

Im Schiffchen hinterbleiben nach Abzug von MgO 0,0800 Calciumphosphat.

8) 0,4660 der getrockneten Substanz geben mit Natronkalk verbrannt 0,0838 Platinsalmiak, entsprechend 0,0053 N = 1,16 %.

IV. Präparat. Onuphincalciumphosphat. Ähnlich wie das vorige dargestellt. Völlig weiße Masse. Im Vacuum bei 100° getrocknet.

9) 0,5344 Substanz geben im Tiegel mit MgO verbrannt nach Abzug der letzteren 0,2510 Calciumphosphat = 47,00 %.

10) 0,3365 Substanz geben 0,2698 CO_2, entsprechend 0,0736 C = 21,87 % und 0,1196 H_2O, entsprechend 0,0133 H = 3,95 %.

Im Schiffchen hinterbleiben nach Abzug von MgO 0,1610 Phosphat = 47,85 %.

Unter gleichzeitiger Berücksichtigung aller im Vorstehenden mitgetheilten analytischen Daten lassen sich für die einzelnen Präparate die folgenden Formeln berechnen.

I. Präparat. Diese Eisenoxydverbindung hat nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum die folgende Zusammensetzung:

$$(C_{24}H_{43}NO_{18})_2 + (Fe_6P_{12}O_{39}).$$

	berechnet	gefunden
C . .	22,17 %	22,56 %
H . .	3,31 -	3,62 -
$Fe_2P_2O_8$	34,87 -	34,37 -
P_2O_5 .	16,40 -	16,01 -

Die bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält 24 Mol. H_2O, welches mit Leichtigkeit erst im Vacuum bei 100° fortgeht.

	berechnet	gefunden
H_2O	14,25 %	14,22 %

Im Luftbad bei 100—110° verliert die Substanz zunächst nur 15 Mol. H_2O.

	berechnet	gefunden
H_2O	8,91 %	9,35 %

Man kann daher annehmen, dass 15 Mol. H_2O nach Art des Krystallwassers oder als Hydratwasser gebunden sind, während der Rest von 9 Mol., welcher erst bei 100° im Vacuum mit Leichtigkeit entweicht, dem Eisenoxydphosphat angehört, welches als sehr saures Phosphat in der Verbindung enthalten ist und beim Erhitzen im Vacuum zum Theil in das Pyro- und zum Theil in das Metaphosphat umgewandelt wird.

Es kann daher die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz in diesem Falle durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$(C_{24}H_{43}NO_{18})_2 + 3(Fe_2H_6P_4O_{16}) + 15\ H_2O.$$

Hier ist nur die Hälfte des H der Orthophosphorsäure durch Eisen ersetzt, beim Erhitzen entsteht daher Pyro- und Metaphosphat. Dem entsprechend ist die Formel für die völlig wasserfreie Verbindung:

$$(C_{24}H_{43}NO_{18})_2 + (Fe_4P_6O_{21}) + (Fe_2P_6O_{18})$$

Pyrophosphat. Metaphosphat.

II. Präparat. Für dieses Onuphineisenphosphat lässt sich aus den oben mitgetheilten Zahlen die folgende Formel berechnen:

$$(C_{24}H_{43}NO_{18})_2 + 2(Fe_2P_2O_8) + 3(Fe_2H_3P_3O_{12}).$$

	berechnet	gefunden
C	18,76 %	18,70 %
H	3,09 -	3,15 -
Eisenphosphat	56,12 -	55,76 -

Da beim Verbrennen der H des Phosphats mit dem O der zugesetzten Magnesia als Wasser entweicht, so muss dieser Umstand bei der Berechnung des rückständigen Phosphats und des verlangten H berücksichtigt werden. Die Menge des ersteren wird gefunden, wenn man von dem Moleculargewicht der Verbindung das Onuphin und $4^1/_2$ Mol. H_2O abzieht. Von dem gefundenen H gehört eine entsprechende Menge dem Phosphat an.

Bei der Bestimmung des Eisens und der Phosphorsäure in der nach der Verbrennung im Schiffchen zurückbleibenden Asche fand nachweislich ein kleiner Verlust statt. Daher fielen die Zahlen für diese beiden Bestandtheile zu gering aus, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	berechnet	gefunden
$Fe_2P_2O_8$	49,18 %	46,20 %
P_2O_5	6,93 -	6,07 -

Indessen kann es nicht zweifelhaft sein, dass die obige Formel die richtige ist, denn es stimmt einerseits die Summe des rückständigen Eisenphosphats mit der berechneten Menge gut überein und andererseits entspricht die gefundene Verhältniszahl zwischen Fe und P_2O_5 vollkommen der verlangten:

	berechnet	gefunden
Fe : P_2O_5	1 : 1,64	1 : 1,62

Wir haben es also hier mit einem sehr basischen Onuphineisenoxydphosphat zu thun. Daher entweicht der in dem Phosphat enthaltene H nicht beim Erhitzen im Vacuum auf 100°, wie es beim ersten Präparat geschah.

III. Präparat. Onuphincalciumphosphat; im Vacuum bei 100° getrocknet; die Asche muss als Pyrophosphat berechnet werden.

Die Formel ist:

$$C_{24}H_{43}NO_{18} + 4(CaHPO_4).$$

	berechnet	gefunden
C	24,47 %	24,54 %
H	4,00 -	5,43 -
N	1,18 -	1,16 -
Calciumpyrophosphat	43,16 -	42,22 -

In dieser Analyse zeigt nur die Zahl für den gefundenen H eine größere Abweichung von der berechneten. Es handelt sich dabei jedenfalls um einen nicht nachweisbaren Fehler bei der Verbrennung. Die Formel wird durch die Übereinstimmung der übrigen Werthe genügend gesichert.

IV. Präparat. Diese Calciumphosphatverbindung ist ähnlich wie die vorige zusammengesetzt, enthält aber 1 Mol. $CaHPO_4$ mehr. Ihre Formel ist daher:

$$C_{24}H_{43}NO_{18} + 5(CaHPO_4).$$

	berechnet	gefunden
C	21,93 %	21,87 %
H	3,65 -	3,95 -
Calciumpyrophosphat	48,35 -	47,43 -

Das freie Onuphin hat demnach die Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{43}NO_{18}$$

und kann als ein Abkömmling der Kohlehydrate betrachtet werden.

Die Feststellung der Constitution dieser interessanten Verbindung

muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Doch gestatten schon jetzt einzelne, bei vorläufigen Versuchen über die Spaltung des Onuphins gewonnene Thatsachen, sich eine ganz allgemeine Anschauung über seine Natur zu bilden. Sie versprechen außerdem einen guten Erfolg bei der weiteren Ermittelung dieser Verhältnisse.

Erhitzt man die mit Salzsäure ausgezogenen und gut ausgewaschenen Röhren im zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser 24 Stunden lang auf 120—130° C., so entsteht ein stickstofffreies, dextrin- oder glykogenartiges Spaltungsproduct, welches aus der vorher mit Barytwasser von Phosphaten und dann durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit durch Alkohol in Flocken gefällt wird. Diese ballen sich zu einer gummiartigen Masse zusammen, welche nach dem Trocknen eine gelbliche Färbung besitzt und sich leicht zu Pulver zerreiben lässt.

Diese Substanz reducirt alkalische Kupferoxydlösung nicht; kocht man sie aber zuvor mit einer verdünnten Mineralsäure, so verhält sich die Flüssigkeit dem Kupfer gegenüber wie eine Zuckerlösung. Es ist also beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unter dem Einfluss des sauren Phosphats, welches bei der Salzsäurebehandlung in den Wurmröhren zurückbleibt, aus dem Onuphin offenbar ein dextrinartiges Kohlehydrat abgespalten worden, dessen Atomgruppe darin vorgebildet gewesen sein muss.

Durch Jod wird dieses Dextrinoid nicht braun gefärbt, wie das Glykogen, ist aber beim Kochen mit Kalilösung ebenso widerstandsfähig, wie dieses.

Nach dem Eindampfen der von dem Dextrinoid abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt eine geringe Menge einer Substanz in Form eines Syrups, die Kupferoxyd in alkalischer Lösung sehr lebhaft reducirt. Ob sie durch Hefe in Gährung versetzt wird, konnte der geringen Menge wegen nicht festgestellt werden. Dennoch lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, dass beim Erhitzen neben dem Dextrinoid auch Glykose entstanden ist, vermuthlich durch weitere Umwandlung des ersteren.

Außerdem findet sich in dem Röhreninhalt nach dem Erhitzen auf 120—130° eine Substanz, welche durch Quecksilberoxyd auch in Gegenwart von Natriumcarbonat nicht gefällt wird, wohl aber die Ausscheidung von Quecksilberoxyd oder Oxychlorid aus der alkalischen Flüssigkeit verhindert. Auch Gerbsäure bringt keinen Niederschlag hervor. Dieses Verhalten deutet auf die Gegenwart einer Amidosäure hin, die aus dem Onuphin oder aus dem weiter unten beschriebenen

Albuminoid entstanden sein kann. Letzteres war nach dem Erhitzen fast unverändert geblieben. Es löste sich nur leichter in Kalilauge.

Wenn man die Lösung des Onuphins in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und dann kocht, so erhält man nach der Entfernung der Schwefelsäure durch Baryt beim Eindampfen der Flüssigkeit einen Syrup, welcher nach den damit angestellten Reactionen Traubenzucker zu sein scheint. In dem Barytniederschlag finden sich wenigstens zwei verschiedene Substanzen, von denen die eine in Äther löslich ist und anscheinend eine stickstofffreie Säure ist. Die geringen Mengen, mit denen operirt werden musste, verhinderten eine genauere Untersuchung.

Diese an sich spärlichen Thatsachen gestatten wenigstens den Schluss, dass das Onuphin aus einer stickstoffhaltigen Substanz, vielleicht einer Amidosäure, besteht, mit welcher eine Kohlehydratgruppe, nicht einzelne Glykosereste, ätherartig verbunden ist, etwa nach der Formel:

$$C_6H_{12}(C_{18}H_{31}O_{15})NO_3.$$

Wenn das oben erwähnte Dextrinoid in der That aus einer Atomgruppe $C_{18}H_{31}O_{15}$ hervorgeht, so könnte die stickstoffhaltige Substanz die Amidoverbindung einer der Leucinsäure isomeren Säure sein.

III. Das Albuminoid der Onuphisröhren.

Neben dem Onuphin enthalten die Wohnröhren unseres Ringelwurmes auch eine albuminoide Substanz, die nach längere Zeit fortgesetzter wiederholter Behandlung der Röhren mit Salzsäure und Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur in Form von Bruchstücken äußerst dünner Lamellen zurückbleibt, von welchen die Flüssigkeit durch Filtriren in der Regel nicht getrennt werden kann, weil das Filter und selbst ein feines Platindrahtnetz von diesen Lamellen sofort mit einer undurchlässigen Schicht gleichsam gepflastert wird.

Das Auswaschen muss daher durch Decantiren oder in der Centrifuge vorgenommen werden. Zum Schluss so wie jedes Mal zwischen der Salzsäure- und Kalibehandlung wird die Substanz mit Wasser gut ausgewaschen, dann auf einem feinen Platinnetz gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet.

In diesem Zustande bildet das Albuminoid eine mehr oder weniger lockere, papiermaché-artige. hellgraue, schwefel- und stickstoffhaltige Masse, welche noch eine gewisse Menge zum großen Theil aus Kiesel-

säure bestehender Asche enthält. Wenn die Behandlung mit Salzsäure und Kali nicht anhaltend genug ausgeführt wird, finden sich in der Asche neben der Kieselsäure auch noch saure Phosphate, was auf die Gegenwart von Onuphin hindeutet.

Die albuminoide Natur dieser Substanz wird durch den Eintritt der Biuret-, Xanthoproteïn- und MILLON'schen Reaction, so wie durch den Schwefelgehalt dargethan. Der letztere kann unter Anderem in der Weise nachgewiesen werden, dass man das Albuminoid mit bleioxydhaltiger Kalilösung kocht. Dabei färbt es sich schwarz, während die Kalilösung erst bei längerer Einwirkung dunkel gefärbt erscheint. Beim Erhitzen mit der FEHLING'schen Kupferoxydlösung, welche reichlich Kali aber nur sehr wenig Kupferoxyd enthalten soll, wird zunächst ebenfalls nur die flockenförmige Substanz violett; erst bei längerem Kochen nimmt auch die Flüssigkeit diese Färbung an.

Weder beim einfachen Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, noch nach vorherigem Lösen in concentrirten, erhält man eine Kupferoxyd reducirende Flüssigkeit.

Keine der genannten Reactionen auf eiweißartige Stoffe tritt mit großer Intensität ein, so dass es den Anschein haben könnte, als verhalte sich die Hauptmasse der Substanz jenen Reagentien gegenüber ganz indifferent. Indessen ließ sich eine bloße Beimengung von Eiweißstoffen nicht nachweisen, wenigstens nicht solcher, welche der Pepsinverdauung unterliegen, denn nach der Einwirkung kräftig verdauender Pepsin-Salzsäure bei Brutwärme bleibt die Substanz ganz unverändert.

Die C- und H-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1954 bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz, von welcher 7,7 % Asche abgezogen waren, gaben 0,2996 CO_2, entsprechend 0,0818 C = 45,35 % und 0,1071 H_2O, entsprechend 0,0119 H = 6,60 %.

Dieser Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach scheint der albuminoide Bestandtheil der Onuphisröhren sich einerseits dem Fibroïn der Seide und dem Spongin der Schwämme und andererseits den schwefelhaltigen Hornsubstanzen anzuschließen. Doch lässt sich vorläufig darüber nichts Bestimmtes angeben, zumal eine N-Bestimmung aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden konnte.

IV. Die quantitative Zusammensetzung der ganzen Onuphisröhren.

Bei der angegebenen Behandlung mit Salzsäure und Kali hinterließen 12,5 g der ursprünglichen, hydratwasserhaltigen Röhren 0,520 g

der albuminoiden Substanz, welche, wie erwähnt, 7,7 % Kieselsäure enthielt. Die Menge der aschenfreien Substanz in den Röhren beträgt daher 3,84 %. Da außer diesem Albuminoid und dem Onuphin andere organische Stoffe in jenen Gebilden nicht nachgewiesen werden konnten, so ist der Procentgehalt an Onuphin durch die Differenz zwischen der Gesammtmenge der organischen Substanz in 100 Theilen Röhren und der eben angegebenen Zahl 3,84 bestimmt. Eine Correction des in dieser Weise gefundenen Werthes wird weiter unten besondere Berücksichtigung finden. —

Auf Grund dieser und der früher mitgetheilten Daten ergab die Rechnung für die ursprünglichen Onuphisröhren die folgende procentische Zusammensetzung:

H_2O	23,04 %
Onuphin . . .	38,53 -
Albuminoid . .	3,84 -
P_2O_5	19,78 -
MgO	8,65 -
CaO	4,32 -
K_2O	0,82 -
Na_2O	0,23 -
SiO_2, + Fehler .	0,79 -
	100,00 %

Nimmt man an, dass die Gesammtmenge der Phosphorsäure, des Kalks, der Magnesia und des Wassers in Form einer Onuphinverbindung in den Röhren enthalten ist, so bestehen die letzteren aus 94,32 % dieser Verbindung und 5,68% Albuminoid, Kali, Natron und dem Rest, welche zusammen als Nebenbestandtheile betrachtet werden können. Berechnet man die in den 94,32 Theilen enthaltenen Substanzen auf 100 Theile, so ergeben sich Zahlenwerthe, aus denen sich die Formel für das Onuphincalciummagnesiumphosphat-Hydrat der Röhren ableiten lässt.

$$C_{24}H_{43}NO_{18} + CaHPO_4 + 4(MgHPO_4) + 22H_2O.$$

	berechnet	gefunden
H_2O	24,07 %	24,42 %
Onuphin	38,48 -	38,72 -
P_2O_5	21,58 -	20,93 -
MgO	9,73 -	9,17 -
CaO	3,40 -	4,58 -
H der Phosphorsäure u. O-Äquiv. des H	2,74 -	
	100,00 %	

Die Zahl 38,72 % für das Onuphin ist in der Weise gefunden worden, dass von der Procentzahl 38,53 in den Röhren jenes Quantum Wasser abgezogen wurde, welches in der vorstehenden Formel dem H der Phosphate entspricht. Wenn alle 5 Atome H beim Glühen als H_2O davongingen, so würde die Menge des letzteren 2,53 % der Röhren betragen. Da man aber annehmen muss, dass ein Theil des H beim Einäschern der Substanz durch das Kali, Natron und den kleinen Überschuss von Kalk substituirt wird, die äquiv. Menge O also nicht als H_2O davongeht, so muss dieser Werth, welcher 0,53 % der Röhren beträgt, von jener Zahl 2,53 abgezogen werden. Man erhält in dieser Weise 2,0 % H_2O, welches in dem Onuphin mit eingerechnet war. Die corrigirte Menge des letzteren in den Röhren beträgt demnach 36,53 % und in der darin enthaltenen Calciummagnesiumverbindung 38,72%.—

Der Überschuss von mehr als 1 % CaO gegenüber der verlangten Menge stammt offenbar von geringfügigen Incrustationen, die sich, wie an anderen Gegenständen im Meere, auch an einzelnen Röhren leicht gebildet haben können. Im Übrigen zeigen die gefundenen Zahlen eine bei einer so complicirten Analyse durchaus genügende Übereinstimmung mit den verlangten, dass an der Richtigkeit der gegebenen Formel wohl nicht zu zweifeln ist. —

Die Onuphisröhren bestehen demnach bis auf geringe Beimengungen von albuminoider Substanz so wie von Kali und Natron aus einer gut charakterisirten, organische und unorganische Bestandtheile enthaltenden chemischen Verbindung, ein Fall, wie er bisher an keinem analogen thierischen Gebilde nachgewiesen ist. Außerdem führt die Zusammensetzung der Röhren dann weiter zu einer Anschauung über ihre Entstehung. Nach EHLERS[1] erfolgt die letztere unzweifelhaft durch eine Absonderung an den einzelnen Segmenten des Thieres. Er vermuthet, dass diese Absonderung nicht von der »chitinogenen« Subcuticularschicht ausgeht, sondern dass die von ihm bei den Euniceen nachgewiesenen und als Knäueldrüsen bezeichneten Gebilde den Stoff liefern, aus welchem diese Würmer ihre Wohnröhren bauen.

Diese Vermuthung stützt sich darauf, dass gerade bei Onuphis, welche wegen ihres Röhrenbaues ausgezeichnet ist, diese Knäuel in größter Entwicklung vorhanden sind.

Derselbe Autor[2] hält das Gewebe, welches nach ihm vermuthlich die Oberhaut aller Würmer bildet und zum Kreise des Chitins gehört,

---

[1] EHLERS, Die Borstenwürmer, Bd. I. Leipzig 1864—68, p. 302 u. 279.
[2] a. a. O. p. 17.

für das Ausscheidungsproduct einer unter den jüngsten Schichten des Chitins gelegenen Matrix der entweder von Zellen gebildeten oder nur aus einer feinkörnigen Masse bestehenden Subcuticularschicht. Aus welcher Substanz die Oberhaut der Würmer besteht, ist bisher nicht bekannt. Sollte darin Onuphin oder das weiter unten erwähnte Echinococcushyalin nachgewiesen werden, welche in gewissem Sinne in der That zum Kreise des Chitins gehören, so könnte man annehmen, dass die Röhren denselben Ursprung wie die Oberhaut haben und gleichsam als ein versteinerter Theil derselben anzusehen seien. Ob nun das Letztere der Fall ist oder ob die Röhren ein Product der Knäueldrüsen sind, jedenfalls kann man mit Sicherheit annehmen, dass nicht alle ihre Bestandtheile den gleichen Ursprung haben, indem nicht gleich das fertige Calciummagnesiumphosphat des Onuphins entsteht, sondern zunächst eine lösliche Verbindung des letzteren von dem Thier abgesondert wird, welche erst bei der Berührung mit dem Meerwasser aus diesem Kalk und Magnesia aufnimmt und durch die Hydratbildung gleichsam einen cementartigen Charakter gewinnt. Dass die Erdalkalien direct dem Meere entnommen und nicht vom Thiere geliefert werden, dafür scheint neben den Eigenschaften der Onuphinverbindungen, die eine andere Auffassung der Röhrenbildung kaum zulassen, auch noch der Umstand zu sprechen, dass in den Röhren wie im Meerwasser die Magnesia vorherrschend ist.

Nach den von C. Schmidt[1] und Forchhammer gegebenen Mittelwerthen für den Gehalt der verschiedenen Meere an Salzen ist das Verhältnis zwischen Kalk und Magnesia folgendes:

	CaO	:	MgO
Atlantischer Ocean . .	1	:	3,74
Indischer Ocean . . .	1	:	3,68
Mittelmeer	1	:	3,54
Nordsee	1	:	3,52.

Im Meerwasser finden sich daher im Mittel auf 1 Mol. CaO fast genau 5 Mol. MgO. Da in den Röhren auf 1 Mol. Onuphin nur 5 Mol. Erdalkali enthalten sind, so kann in ihnen dem Verhältnis im Meerwasser entsprechend auf 1 Mol. CaO nur 4 Mol. MgO kommen, denn:

1/2 Mol. CaO	:	4 1/2 Mol. MgO	=	1 : 6,42
1 - -	:	4 - -	=	1 : 2,58
1 1/2 - -	:	3 1/2 - -	=	1 : 1,66.

[1] Vgl. C. Schmidt, Mélanges physiques et chimiques tirés du bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. t. X. p. 597.

Nur an begrenzten Localitäten, wie im Hafen von Livorno und in den Lagunen von Venedig ist der Magnesiagehalt ein außerordentlich hoher. In dem Wasser des erstgenannten Ortes ist nach den Analysen von Calamai das Verhältnis zwischen Kalk und Magnesia = 1 : 6,25, in dem des letzteren sogar 1 : 7,95.

Ob die Thiere unter diesen Verhältnissen magnesiareichere Röhren zu bauen im Stande sind und ob überhaupt das eine Erdalkali gänzlich durch das andere ersetzt werden kann, was in diesem Falle denkbar ist, da es sich anscheinend nicht um einen vegetativen Vorgang wie bei der Verknöcherung und Verkalkung handelt, wird sich voraussichtlich durch geeignete Züchtungsversuche feststellen lassen.

Einer anderen Quelle als die beiden Erdalkalien muss die Phosphorsäure entstammen. Sie kann nicht direct aus dem Meerwasser aufgenommen sein, da in diesem sich die Säure entweder gar nicht oder doch nur in so geringen Spuren findet, dass sie bei den gewöhnlichen Wasseranalysen gar nicht und in den Kesselsteinen von Seedampfschiffen nicht regelmäßig nachzuweisen ist. Sie wird daher den Röhren unzweifelhaft durch Vermittelung des Thieres zugeführt. Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, dass das Onuphin in Form einer Alkali-, vielleicht Kaliumphosphatverbindung, wie sie künstlich erhalten wurde und oben beschrieben ist, als eine das ganze Thier umhüllende Schicht abgesondert wird, die sich durch Substitution von Kalium durch Calcium und Magnesium in die völlig unlösliche, feste und widerstandsfähige Verbindung umwandelt, deren chemische Zusammensetzung oben mitgetheilt ist. In Folge der durch diesen Vorgang bewirkten Consolidirung verdünnt sich die Wandung dieser so gebildeten, zunächst aus einer äußerst dünnen Lamelle bestehenden Röhre, während ihr Lumen weiter wird, so dass die Wandung sich von der Oberhaut des Thieres abhebt und dadurch zunächst für die Ablagerung einer neuen Schicht der Onuphinverbindung und schließlich für die freie Bewegung des Thieres Platz geschaffen wird.

In dieser Weise erhält die Röhre den geschichteten Bau. Die einzelnen Lagen werden durch die albuminoide Substanz von einander getrennt. Von diesem Verhalten kann man sich leicht überzeugen. Denn kocht man Bruchstücke der Röhren mit einer nur wenig Fehling'sche Kupferoxydlösung enthaltenden Kalilauge, so färben sich nur die Bruchflächen der Röhre violett, indem das Kupfer zwischen den Schichten der Onuphinverbindung eindringt, während es von der Röhrenoberfläche aus nicht in die Tiefe gelangt.

Die von Grube beschriebenen klappenartigen Vorrichtungen an

den Ausgängen der Röhre, welche von der inneren Schicht gebildet werden, scheinen vorwiegend wenn nicht ausschließlich aus der albuminoiden Substanz zu bestehen.

Als sesshafter Borstenwurm müsste die Onuphis nach Grube zu den limivoren Meeresbewohnern unter den Nereïden gehören, während Ehlers hervorhebt, dass die stark ausgebildeten Kauwerkzeuge sie als Raubthier kennzeichnen. Sollte dieser Röhrenwurm dennoch auf pflanzliche Nahrung, wenigstens auf eine gemischte Kost angewiesen sein und auch kleinere Algen verzehren, wie sie Ehlers im Darm von Polyophthalmus fand, so könnte man annehmen, dass diese das Material an Kohlehydraten liefern, aus welchen vielleicht durch eine sehr einfache Synthese mit einer aus den stickstoffhaltigen Körperbestandtheilen hervorgegangenen Amidosäure das Onuphin entsteht. Allein bevor diese und ähnliche physiologische Fragen zur Discussion gelangen können, muss zunächst die Chemie der Onuphis, vor allen Dingen die Constitution des Onuphins so wie die Beschaffenheit der Nahrung des Thieres und ihr Einfluss auf die Entwicklung desselben genauer erforscht werden. Auch hier wird das Experiment kaum auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen.

V. Über das Vorkommen von onuphinartigen Substanzen bei anderen Würmern.

Die Verbreitung des Onuphins dürfte eine beschränkte sein, da es im phosphatfreien Zustande schwerlich vorkommen kann und phosphatreiche Gebilde bei niederen Thieren selten sind. Dagegen ist die von Lücke[1] zuerst genauer untersuchte und von Hoppe-Seyler Hyalin genannte Substanz, aus welcher der Hauptmasse nach die Blasenwand des Echinococcus besteht, dem Onuphin nahe verwandt. Die von Lücke bei der Elementaranalyse der Blasen gefundenen C-, H- und N-Zahlen gestatten es sogar, diese Beziehungen zum Onuphin durch bestimmte chemische Formeln auszudrücken. Indessen bedürfen diese Verhältnisse der Bestätigung durch weitere Untersuchungen, weil die Analysen mit einem Material ausgeführt sind, welches noch nicht ganz frei von Eiweiß war. —

Ferner findet sich neben einer albuminoiden eine mit dem Hyalin wahrscheinlich identische Substanz in den biegsamen, lederartigen Röhren von Spirographis Spalanzanii, die ich bisher nur in kleiner Menge, im getrockneten und wohl schon etwas verwitterten Zustande

[1] Virchow's Arch. Bd. 19. p. 189.

zu untersuchen Gelegenheit hatte. Krukenberg [1], der das Verhalten dieser Röhren gegen die verschiedenartigsten Reagentien geprüft hat, nennt den Bestandtheil derselben Spirographin. Die von ihm für das letztere angegebenen Reactionen beziehen sich indess zum Theil auf den albuminoiden, zum Theil auf den onuphinähnlichen Bestandtheil. Der letztere löst sich nach vorheriger Behandlung der Röhren mit verdünnter Salzsäure, wodurch die geringe Menge der unorganischen Salze unter schwacher Kohlensäureentwicklung entfernt wird, ziemlich leicht in Kalilauge, in der sich aber auch ein Theil der albuminoiden Substanz findet, so dass sehr verdünnte Fehling'sche Kupferoxydlösung darin eine stark violette Färbung hervorbringt. Beim Kochen tritt in stärkerer Kalilauge eine Reduction von Kupferoxyd ein. Säuren bringen in der alkalischen Flüssigkeit keinen Niederschlag hervor. Setzt man aber derselben gleichzeitig Phosphorsäure und Chlorcalcium zu, so wird, wenn die Reaction eine neutrale oder nur schwach saure ist, neben Calciumphosphat eine Verbindung des letzteren mit dem onuphinähnlichen Bestandtheil gefällt. Dieser kann durch Auflösen des Niederschlages in Wasser, Versetzen mit Schwefelsäure, Fällen des Filtrats mit viel Alkohol und mehrfache Wiederholung dieser Operationen von dem Phosphat größtentheils befreit werden und bildet schließlich eine noch etwas bräunlich gefärbte, stickstoffhaltige Masse, welche Kupferoxyd in der gewöhnlichen Weise nicht reducirt, wohl aber nach vorherigem Kochen mit sehr verdünnten Säuren und wie es scheint auch bei stärkerem Erhitzen mit concentrirterer Kalilauge und gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer. Diese letztere Reaction, die mit der gereinigten Substanz der geringen Menge wegen nur in ungenügender Weise ausgeführt werden konnte, tritt besonders schön ein bei der entsprechenden Behandlung der Echinococcusblasen. Indem die letzteren sich in der siedenden Kalilauge lösen, tritt die Reduction des Kupferoxyds wie in einer Zuckerlösung ein. Diese Reaction scheint dafür zu sprechen, dass in der Substanz der Echinococcusblasen und der Spirographisröhren nicht wie in dem Onuphin ein dextrin- oder glykogenartiges Kohlehydrat, sondern die Reste einzelner Glykosemolecüle enthalten sind. — Weitere, bereits im Gange befindliche Untersuchungen, werden voraussichtlich auch über diese Frage Aufschluss geben. —

Die organische Substanz des Gehäuses einer Serpula sp., die nach dem Entkalken mit verdünnter Salzsäure in Form dünner farb-

---

[1] Krukenberg, Vergleichend physiolog. Studien. I. Reihe, 5. Abtheilung u. II. Reihe, 1. Abtheilung.

loser Lamellen zurückbleibt, ist in Säuren und Alkalien selbst in der Wärme unlöslich, giebt die Xanthoproteïn- und Biuretreaction und scheint ausschließlich aus einer albuminoiden Substanz, vielleicht Conchiolin zu bestehen.

Aus der Klasse der Brachiopoden, die früher ebenfalls zu den Würmern gerechnet wurden, habe ich die Schalen von Lingula anatina Lam. untersucht, die ich meinem Collegen, Herrn Prof. GÖTTE, verdanke.

An den Rändern und am stumpfen Ende der Schalen fand sich eine starke Auflagerung von Eisenoxyd, während ihnen durch Salzsäure unter sehr schwacher Kohlensäureentwicklung Calciumphosphat entzogen wird. Nach 8—14 Tage langer abwechselnder Behandlung mit Salzsäure und Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur werden die Schalen ganz farblos, indem der gelbe und der an einzelnen Stellen sich findende grüne Farbstoff in die Kalilösung übergehen. Die Form der Schalen bleibt bei dieser Behandlung im Wesentlichen erhalten und die gereinigte organische Substanz besitzt alle Eigenschaften und Reactionen des Chitins. Doch ist dieses noch mit einer albuminoiden Substanz verunreinigt, die indessen durch Erhitzen mit Kalilauge entfernt werden kann. Jetzt giebt das Lingula-Chitin keine Spur von Biuret- oder anderen Albuminoidreactionen.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Schalenstücke von Lepas sp.? nur wenig organische Substanz enthalten, welche aus Conchiolin oder einem ähnlichen Albuminoid besteht, während der Stiel aus Chitin gebildet wird.

Wenn nach den Untersuchungen von SUNDWIK [1] angenommen werden kann, dass das Chitin aus Glykosamin (Amidoglykose) und Glykose in derselben Weise entstanden ist, wie die Cellulose aus der Glykose allein, so gehören das Onuphin und Echinococcushyalin einer anderen Kategorie von stickstoffhaltigen Derivaten der Kohlehydrate an und finden ihr Analogon in den Gummiarten, welche als Verbindungen von wahren Kohlehydratgruppen mit einer stickstofffreien Säure anzusehen sind. —

Straßburg, im Februar 1882.

[1] HOPPE-SEYLER's Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. V. p. 384. 1881.